

2672

KOLISCH, HARTWELL, DICKINSON, McCORMACK & HEUSER

520 S.W. Yamhill, Suite 200

Portland, Oregon 97204

Telephone: (503) 224-6655

Facsimile: (503) 295-6679

#4
Butt
11.28.01

Technology Center 2600

NOV 26 2001

RECEIVED

FACSIMILE TRANSMITTAL COVER SHEET

DATE: November 15, 2001

TIME: 10:17 (Pacific Time)

OPERATOR: George Painter

TO: Examiner Edward M. Johnson**FACSIMILE NO.:** (703) 305-3599**FROM:** Charles H. DeVoe, Esq.**RE:** Serial No. 09/583,346 - Convention Priority Document**OUR FILE NO:** SHX 303**NO. OF PAGES:** 28 (including cover sheet)

SPECIAL INSTRUCTIONS: Per your request, in response to our telephone message, attached is a photocopy of the Certified Copy of Japanese Application No. 11-098220, from which the above referenced U.S. application claims priority. Also attached is a copy of our return postcard, showing that the certified copy was mailed July 25, 2000 and received by the PTO on July 31, 2000.

☒ ORIGINAL WILL NOT FOLLOW

ORIGINAL WILL FOLLOW BY:

☐ U.S. MAIL☐ OVERNIGHT COURIER

The information contained in this facsimile message is legally privileged and confidential information intended only for the use of the individual or entity named above. If the reader of this message is not the intended recipient, you are hereby notified that any dissemination, distribution, or copying of this facsimile message is strictly prohibited. If you have received this transmission in error, please immediately notify us by telephone (collect, if long distance), and return the original message to us at the above address via the United States Postal Service. Thank you.

IF YOU DO NOT RECEIVE ALL PAGES, OR IF COPIES ARE UNCLEAR, PLEASE CALL ABOVE OPERATOR AT (503) 224-6655 IN PORTLAND, OREGON.

RECEIVED
NOV 26 2001
Technology Center 2600

PATENT

SN/Pat. No. 09/583,346 KHD&H File No. SHX 303 Atty/Sec. CHD:gp
Applicant(s) Hideo Okado et al. Date 7/25/00
Title CATALYST FOR REFORMING AND PROCESS FOR PRODUCING...

The following has been received in the U.S. Patent and Trademark Office on the date stamped hereon:

☐ PA w/ sheets of drawings ☒ Transmittal Letter
☐ Declaration / Power of Attorney ☐ Verified Statement Small Entity
☐ Assignment ☐ Extension of Time mos.
☐ Response to OA dated: ☐ Correction of Filing Receipt
☐ Notice of Appeal ☐ Maintenance Fee No.
☐ Issue Fee
☐ Information Disclosure Statement

☒ Other Certified copy of Japanese Application No. 11-098220

☐ Other

☐ Check for \$

☒ Certificate of Mailing ☒ First Class ☐ Express Mail No.

FAX RECEIVED
NOV 16 2001
GROUP 1700
Unofficial

OSP-9148²³³
US

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第098220号

出 願 人

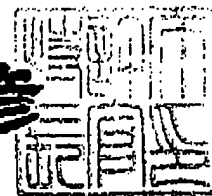
Applicant(s):

石油資源開発株式会社

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3020729

特平 11-098220

【書類名】 特許願
【整理番号】 J77957A1
【提出日】 平成11年 4月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 3/40
【発明の名称】 リホーミング用触媒およびこれを用いた合成ガスの製法
【請求項の数】 4
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県牛久市南4-6-10
 【氏名】 岡戸 秀夫
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市三山1-5-25
 【氏名】 若月 俊也
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉縣市川市平田2-5-3-201
 【氏名】 稲葉 清
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉縣市川市新井3-10-1-308
 【氏名】 平野 ひとみ
【特許出願人】
 【識別番号】 591090736
 【氏名又は名称】 石油資源開発株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108578
 【弁理士】

特平 11-098220

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106493

【弁理士】

【氏名又は名称】 松富 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

特平 1 1 - 0 9 8 2 2 0

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

特平 11-098220

【審判名】 明細書

【発明の名称】 リホーミング用触媒およびこれを用いた合成ガスの製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式で表される組成を有する複合酸化物からなり、MおよびCoが該複合酸化物中で高分散化されていることを特徴とするリホーミング用触媒。



(式中、a, b, c, d, eはモル分率であり、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.20$ 、 $0.70 \leq (c + d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、e=元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である。また、Mは周期律表第6A族元素、第7A族元素、Coを除く第8族遷移元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

【請求項 2】 Mがマンガン、ロジウム、ルテニウム、白金、パラジウム、亜鉛、鉛、ランタン、セリウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 に記載のリホーミング用触媒。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 のいずれかに記載のリホーミング用触媒を用いて、炭化水素と改質物質から合成ガスを得ることを特徴とする合成ガスの製法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の合成ガスの製法において、炭化水素と改質物質との供給比を、改質物質/炭素比=0.3~1.00とすることを特徴とする合成ガスの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、一酸化炭素(CO)と水素(H₂)との混合ガスである合成ガスを、メタンなどの炭化水素と水、二酸化炭素、酸素、空気などの改質物質とから得るためのリホーミング用触媒と、このリホーミング用触媒を用いた合成ガスの製法に関する。

特平 11-098220

【0002】

【従来の技術】

従来より、メタン、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油などの炭化水素と、水、空気、酸素あるいは二酸化炭素の改質物質とを高温で触媒の存在下、反応させて、反応性に富む一酸化炭素と水素とからなる合成ガスを生成するリホーミングが行われており、生成した合成ガスを原料としてメタノールや液体燃料油が製造されている。

【0003】

このリホーミングに使用されるリホーミング用触媒としては、ニッケル／アルミナ触媒、ニッケル／マグネシア／アルミナ触媒などが用いられる。

しかしながら、これらのリホーミング用触媒を用いた反応では、例えばメタンと水蒸気とを化学等量反応させようとする、炭素質（カーボン）が多量に析出する問題があり、この炭素質の析出を防止するために大過剰の水蒸気を供給し、リホーミング反応を促進するようにしている。

このため、従来のリホーミングにあっては、多量の水蒸気を必要とするためエネルギーコストが嵩み、設備が大型化する不都合があった。

そこで本出願人は、大過剰の水蒸気を供給しなくても炭素質（カーボン）の析出を抑制できるリホーミング用触媒として、コバルト／マグネシア触媒を特願平10-103203号で報告したが、より炭素質（カーボン）の析出を抑制できる触媒の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における課題は、炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも、炭素質が析出しないようにすることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

かかる課題は、下記式で表される組成を有する複合酸化物であって、この複合酸化物中にMおよびCoが高分散化しているものを触媒として使用することによ

特平 11-098220

って解決される。



(式中、 a, b, c, d, e はモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.20$ 、 $0.70 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、 e =元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である。また、 M は周期律表第6A族元素、第7A族元素、Coを除く第8族遷移元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

まず、本発明のリホーミング用触媒について説明する。

本発明のリホーミング用触媒は、下記式で表される組成の複合酸化物からなるものである。ここでの組成は焼成後の無水物基準で表されたものである。



(式中、 a, b, c, d, e はモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.20$ 、 $0.70 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、 e =元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である。また、 M は周期律表第6A族元素、第7A族元素、Coを除く第8族遷移元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

なお、ここでの周期律表はIUPACによるものとする。

ここで M は、マンガン、ロジウム、ルテニウム、白金、パラジウム、亜鉛、鉛、ランタン、セリウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、この組成において、 M の含有量(a)は、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ であり、好ましくは $0.0001 \leq a \leq 0.05$ 、さらに好ましくは $0.0001 \leq a \leq 0.03$ である。 M の含有量(a)が 0.0001 未満では、炭素質析出抑制効果が認められず、 0.10 を越えるとリホーミング反応の活性を低下させ不都合である。

特平11-098220

【0007】

コバルト含有量 (b) は、 $0.0001 \leq b \leq 0.20$ であり、好ましくは、 $0.0001 \leq b \leq 0.15$ 、さらに好ましくは $0.0001 \leq b \leq 0.10$ である。コバルト含有量 (b) が 0.0001 未満ではコバルトの含有量が少なすぎて反応活性が低く、 0.20 を越えると後述する高分散化が阻害され、炭素質析出防止効果が十分得られない。

【0008】

マグネシウム含有量 (c) とカルシウム含有量 (d) との合計量 (c+d) は、 $0.70 \leq (c+d) \leq 0.9998$ であり、好ましくは $0.85 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、さらに好ましくは $0.90 \leq (c+d) \leq 0.9998$ である。このうち、マグネシウム含有量 (c) は $0 < c \leq 0.9998$ であり、好ましくは $0.35 \leq c \leq 0.9998$ 、さらに好ましくは $0.6 \leq c \leq 0.9998$ であり、カルシウム含有量 (d) は $0 \leq d < 0.9998$ 、好ましくは $0 \leq d \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0 \leq d \leq 0.3$ であり、カルシウムを欠くものであってもよい。

【0009】

マグネシウム含有量 (c) とカルシウム含有量 (d) との合計量 (c+d) は、M含有量 (a) およびコバルト含有量 (b) とのバランスで決められる。(c+d) は上記範囲内であればいかなる割合でもリホーミング反応に優れた効果を発揮するが、カルシウム (d) とM (a) の含有量が多いと炭素質析出の抑制に効果があるものの、マグネシウム (c) が多い場合に比べて触媒活性が低い。よって、活性を重視するのであれば、カルシウム含有量 (c) が 0.5 を越え、M含有量 (a) が 0.1 を越えると活性が低下するので好ましくない。

【0010】

本発明における複合酸化物とは、 MgO 、 CaO が岩塩型結晶構造をとり、その格子に位置するMgまたはCa原子の一部がCoおよびMに置換した一種の固溶体であって、单相をなすものであり、各元素の単独の酸化物の混合物を言うものではない。

そして、本発明では、CoおよびMがこの複合酸化物中で高分散状態となって

特平 1 1 - 0 9 8 2 2 0

いる。

【0011】

本発明での分散とは、一般に触媒分野で定義されているものであって、例えば「触媒講座 第5巻 触媒設計」第141頁（触媒学会編、講談社刊）などにあるように、担持された金属の全原子数に対する触媒表面に露出している原子数の比として定められるものである。

【0012】

これを、本発明について図1の模式図によって具体的に説明すると、複合酸化物からなる触媒1の表面には活性中心となる半球状などの微小粒子2、2…が無数存在しており、この微小粒子2は、後述する活性化（還元）処理後ではCおよびMの金属元素またはその化合物からなっている。

この微小粒子2をなすCおよびMの金属元素またはその化合物の原子数をAとし、これらの原子のうち粒子2の表面に露出している原子の数をBとすると、 B/A が分散度となる。

【0013】

触媒反応に関与するのは、微小粒子2の表面に露出している原子であると考えれば、分散度が1に近いものは多くの原子がその表面に分布することになって、活性中心が増加し、高活性となりうると考えられる。

また、微小粒子2の粒径が限りなく小さくなれば、微小粒子2をなす原子の大部分は、粒子2表面に露出することになって、分散度は1に近づく。したがって、微小粒子2の粒径が分散度を表す指標にもなりうる。

【0014】

本発明の触媒では、微小粒子2の径は種々の測定法、例えばX線回析法などの測定限界の3.5nm未満であり、このことから分散度が高く、高分散状態であると言えることができる。このため、反応に関与するコバルトおよびMの原子数が増加し、高活性となって、反応が化学量論的に進行し、炭素質（カーボン）の析出が防止される。

【0015】

このようなリホーミング用触媒を製造する方法としては、上述のコバルトおよ

特平 11-098220

がMの高分散化状態を得ることができる調製法であれば、いかなる方法でもよいが、特に好ましい調製法としては、含浸担持法、共沈法、ゾルーゲル法（加水分解法）、均一沈澱法などが挙げられ、また本出願人が先に特許出願した特願平6-301645号（特開平8-131835号公報参照）に開示の調製法を用いることもできる。

【0016】

例えば、共沈法によって調製するには、まずコバルト、マグネシウム、カルシウム、周期律表第6A族元素、第7A族元素、Coを除く第8族遷移元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素およびランタノイド元素の酢酸塩などの有機塩や、硝酸塩などの無機塩といった水溶性塩類を水に溶解した完全な水溶液とする。この水溶液を攪拌しながら293～393Kで沈でん剤を加えて沈でん物を生成させる。触媒成分を高度に分散させるには、沈でんを生成させる際に攪拌するのが好ましく、沈でん物生成後も10分間以上攪拌して沈でんの生成を完結させるのが好ましい。

沈でん剤には、ナトリウムおよび／またはカリウムの炭酸塩、炭酸水素塩、シウ酸塩、水酸化物が好ましい。また、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウム、アンモニア（アンモニア水）なども沈でん剤として使用できる。

沈でん剤の添加によってpHが上昇し、上記の成分からなる化合物が熱分解性水酸化物の形態で沈でんする。混合物の最終pHは6以上であるのが好ましく、pHが8～11の範囲がさらに好ましい。沈でん物が得られたら、沈でん物をろ過後、水や炭酸アンモニウム水溶液で洗浄を繰り返し、次にそれを373K以上の温度で乾燥する。次に、乾燥した沈でん物を、空气中、773～1773Kで20時間焼成して熱分解性水酸化物の熱分解を行い、目的のリホーミング用触媒を得る。

このようにして得られた触媒を粉碎して、粉末として用いることもできるが、必要に応じて圧縮成型機により成型して、タブレット状として用いることもできる。また、これらの触媒を石英砂、アルミナ、マグネシア、カルシア、その他の希釈剤と合わせて用いることもできる。

【0017】

特平 11-098220

次に、このようなりホーミング用触媒を用いた合成ガスの製法について説明する。

まず、予めりホーミング用触媒の活性化処理を行う。この活性化処理は触媒を水素ガスなどの還元性気体の存在下で、773～1273 K、好ましくは873～1273 K、さらに好ましくは923～1273 Kの温度範囲で1～120分程度加熱することによって行われる。還元性気体は窒素ガスなどの不活性ガスで希釈されていてもよい。

この活性化処理をリホーミング反応を行う反応器内で行うこともできる。

この活性化処理により、図1での触媒1表面の微小粒子2、2...が還元されてCおよびMの金属元素またはその化合物となり、触媒活性が発現する。

本発明での活性化処理は、従来のC-酸化物系触媒の活性化よりも高温で行う。従来のC-酸化物系触媒ではすべて773 K未満で行われており、本発明でのこのような高温での活性化処理が上述の高分散化に寄与している可能性がある。

【0018】

合成ガスの原料となる炭化水素としては、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油などや石炭、コールサンドなどから得られた炭化水素などが用いられ、その一部にメタンなどの炭化水素が含有されていれば、特に限定されることはない。これらは2種以上が混合されていてもよい。

また、改質物質としては、水（水蒸気）、二酸化炭素、酸素、空気などが用いられ、2種以上が混合されていてもよい。

【0019】

反応に際しての炭化水素と改質物質との供給割合は、炭化水素中の炭素原子の数を基準とするモル比で表して、改質物質/炭素比=0.3～100、好ましくは0.3～10、さらに好ましくは0.5～3とされ、本発明では、改質物質を大過剰に供給する必要はない。炭化水素と改質物質との混合気体には、希釈剤として窒素などの不活性ガスを共存させてもよい。

【0020】

具体的な反応としては、上述のリホーミング用触媒を充填した反応管に、炭化水素と改質物質とからなる原料ガスを供給し、温度773～1273 K、好まし

特平11-098220

は873~1273 K、さらに好ましくは923~1273 Kの温度条件で、圧力条件が0.1~10 MPa、好ましくは0.1~5 MPa、さらに好ましくは0.1~3 MPaの範囲で反応を行う。

原料ガスの空間速度 (GHSV: 原料ガスの供給速度を体積換算の触媒量で除した値) は、500~200000 h⁻¹、好ましくは1000~100000 h⁻¹、さらに好ましくは1000~70000 h⁻¹の範囲とすることが望ましい。

また、触媒床の形態は、固定床、移動床、流動床などの周知の形態を任意に選択できる。

【0021】

このようなりホーミング用触媒およびこれを用いた合成ガスの製法にあっては、CoOおよびMO_xをMgOまたはMgO/CaOとの複合酸化物とし、コバルトおよびMを高分散化したものであるので、高活性となり、メタンなどの炭化水素と水蒸気などの改質物質とを化学等量もしくはそれに近い量で反応させても、炭素質（カーボン）の析出が抑制され、効率よく合成ガスを製造できる。このため、水蒸気などの改質物質を大過剰に供給する必要がなく、改質物質の無駄がなくなり、低コストで合成ガスを生産できる。

また、触媒が炭素質で汚染されることがないので、触媒活性の経時的な低下が抑制され、触媒の寿命が長くなる。

【0022】

以下、具体例を示して本発明の作用、効果を明確にするが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

(実施例1)

(1) 触媒の製造

硝酸コバルト六水和物3.52 g、硝酸マグネシウム六水和物58.3 g、硝酸マンガン六水和物0.695 gを水250 mlに溶解した。ついで、2 mol/L炭酸カリウム水溶液121 mlを加えることによって、コバルト、マグネシウムおよびマンガンの3成分からなる沈殿物を生成させた。沈殿物をろ過し、洗浄を行なった後、空气中、393 Kで12時間以上乾燥した。その後、空气中、1223 Kで20時間焼成して1 mol%マンガン-5 mol%コバルト-マグ

特平 11-098220

ネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

反応は加圧系固定床流通式反応装置を用いて行なった。内径4 mmのアルミナ製反応管に上記触媒を250~500 μm に成型したもの0.2 gを充てんし、水素気流中、1173 Kで60分間保持し、活性化処理を行なった。ついで、以下の条件下で反応試験を行なった。以上の操作で得られた反応生成物をガスクロマトグラフに導入し分析した。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、さらにこの条件で引き続き反応を行い、100時間反応後取り出した触媒の元素分析を行い、触媒上の炭素質析出量を測定した結果を表1に示す。

・反応条件

反応温度: 1113 K

反応圧力: 2 MPa

改質ガス: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ モル比=1または CO_2/CH_4 モル比=1

GHSV=5,000 h^{-1} ($W/F=3.85 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$)

全ガス供給速度: 19.4 ml/min

触媒量: 0.2 g

[0023]

(実施例2)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物0.695 gの代わりに、硝酸ロジウム0.699 gを用いた以外は実施例1と同様にして1 mol%ロジウム-5 mol%コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値と100時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表1に示す。

[0024]

(実施例3)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物0.695 gの代わりに、トリス-アセチルアセトナト

特平 11-098220

ルテニウム 0.964 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % ルテニウム-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率の値と 100 時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表 1 に示す。

【0025】

(実施例 4)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物 0.695 g の代わりに、ビス-アセチルアセトナト白金 0.952 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % 白金-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率の値と 100 時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表 1 に示す。

【0026】

(実施例 5)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物 0.695 g の代わりに、硝酸パラジウム 0.558 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % パラジウム-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率の値と 100 時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表 1 に示す。

【0027】

(実施例 6)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物 0.695 g の代わりに、硝酸亜鉛六水和物 0.720 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % 亜鉛-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

特平 11-098220

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率の値と 100 時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表 1 に示す。

【0028】

(実施例 7)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物 0.695 g の代わりに、塩化鉛 0.673 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % 鉛-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率の値と 100 時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表 1 に示す。

【0029】

(実施例 8)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物 0.695 g の代わりに、硝酸ランタン六水和物 1.05 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % ランタン-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率の値と 100 時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表 1 に示す。

【0030】

(実施例 9)

(1) 触媒の製造

硝酸マンガン六水和物 0.695 g の代わりに、硝酸第一セリウム六水和物 0.790 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 mol % セリウム-5 mol % コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例 1 と同一条件で反応試験を行なった。反応開始 1 時間後のメタン転化率

特平 11-098220

の値と100時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表1に示す。

【0031】

(比較例1)

(1) 触媒の製造

硝酸マグネシウム六水和物を59.0gとし、硝酸マンガン六水和物0.695gを用いない以外は実施例1と同様にして5mol%コバルト-マグネシウム複合酸化物を得た。

(2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値と100時間反応後取り出した触媒上の炭素質析出量を表1に示す。

【0032】

特平 11-098220

【表 1】

実施例 および 比較例の 番号	反応 1 時間後の メタン転化率 (%)		反応 100 時間後の 炭素質析出量 (wt %)	
	CH ₄ /H ₂ O による改質時	CH ₄ /CO ₂ による改質時	CH ₄ /H ₂ O による改質時	CH ₄ /CO ₂ による改質時
実施例 1	47.90	55.60	0.18	0.25
実施例 2	47.75	55.31	0.32	0.40
実施例 3	47.63	55.01	0.38	0.49
実施例 4	48.01	55.65	0.27	0.35
実施例 5	47.94	54.39	0.42	0.60
実施例 6	46.62	54.74	0.70	0.89
実施例 7	45.98	50.73	0.88	1.03
実施例 8	46.50	49.16	1.41	1.65
実施例 9	47.03	53.50	1.35	1.59
比較例 1	46.26	54.61	1.53	1.72

【0033】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、リホーミング用触媒として、CoOおよびMOxをMgOまたはMgO/CaOと複合酸化物化し、コバルトおよびMを高分散化したものを用いるので、炭化水素と改質物質とを化学等量もしくはそれに近い量で反応させても、炭素質（カーボン）の析出を抑え、効率よく合成ガスを得ることができ、生産コストの低減が図れる。また、触媒が炭素質で汚染されることがないので、触媒活性の経時的な低下が抑制され、触媒の寿命が長くなる。

特平 11-098220

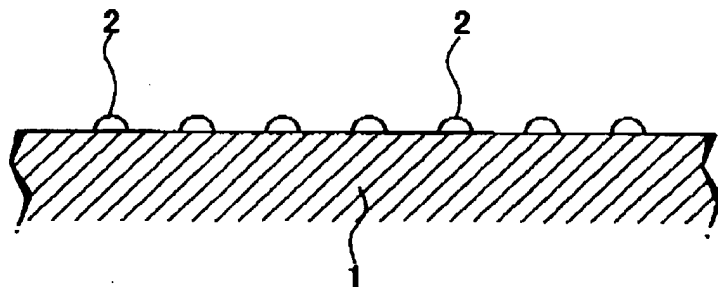
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の触媒の表面状態を模式的に示した説明図である。

特平 1 1 - 0 9 8 2 2 0

[書類名] 図面

[図 1]



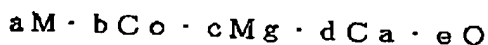
特平11-098220

[書類名] 要約書

[要約]

[課題] メタン等の炭化水素と水蒸気等の改質物質とを反応させて合成ガスを製造する際に、炭素質（カーボン）が析出しないようにする。

[解決手段] 下記式で表される組成を有する複合酸化物からなり、MおよびCoが高分散化状態にあるリホーミング用触媒を使用する。



（式中、a, b, c, d, eはモル分率であり、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0.001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.20$ 、 $0.70 \leq (c + d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、e=元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数である。また、Mは周期律表第6A族元素、第7A族元素、Coを除く第8族遷移元素、第1B族元素、第2B族元素、第4B族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。）

[選択図] なし

特平 11-098220

認定 - 付加情報

特許出願の番号 平成11年 特許願 第098220号
受付番号 59900321982
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成11年 4月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 591090736
【住所又は居所】 東京都品川区東品川二丁目2番20号
【氏名又は名称】 石油資源開発株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100064908
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

次頁有

特平 11-098220

認定・付加情報 (続巻)

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106493
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	松富 豊
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100100077
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	大場 充

次頁無

特平 11-098220

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成11年 5月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第 98220号
【補正をする者】
【識別番号】 591090736
【氏名又は名称】 石油資源開発株式会社
【代理人】

【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武
【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 提出物件の目録
【補正方法】 追加
【補正の内容】
【提出物件の目録】
【物件名】 委任状 1

特平11-098220

手続補正書

特願平11-98220

整理番号

J77957A1

(平9.4.1改)

委任状

29909800076



平成11年4月5日

私は、商別番号 100064908 弁護士 志賀 正武 氏、
 商別番号 100108578 弁護士 高橋 剛男 氏、
 商別番号 100089037 弁護士 渡邊 隆 氏、
 商別番号 100101485 弁護士 青山 正和 氏、
 商別番号 100094400 弁護士 鈴木 三穂 氏、
 商別番号 100106493 弁護士 松宮 豊 氏、
 商別番号 100107836 弁護士 西 和儀 氏、
 商別番号 100108453 弁護士 村山 尚彦 氏、
 商別番号 100100077 弁護士 大場 充 氏、

を以て代理人として下記事項を委任します。

記

1. 特許出願に関する手続。
1. 上記出願に基づく特許法第41条第1項又は実用新案法第8条第1項の規定による優先権の主張及びその取下げ。
1. 上記出願に関する出願の変更、出願の放棄及び出願の取下げ。
1. 上記出願に関する拒絶査定に対する審判の請求。
1. 上記出願に関する補正の却下の決定に対する審判の請求。
1. 上記出願に係る特許権、実用新案権、意匠権、商標権又は防蝕標準登録に係る権利及びこれらに関する権利に関する手続並びにこれらの権利の放棄。
1. 上記出願に係る特許権に関する訂正の審判の請求。
1. 上記各項の手続に関する請求の取下げ、申請の取下げ又は申立ての取下げ。
1. 上記各項に関し行政不服審査法に基づく諸手続をなすこと。
1. 上記各項の手続を処理するため、該代理人を委任及び解任すること。



東京都品川区東品川2丁目2番20号

石油資源開発株式会社

代表取締役社長 若杉和夫



特平11-098220

認定 - 付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第098220号
受付番号	29909800076
書類名	手続補正書
担当官	宇留間 久雄 7277
作成日	平成11年 7月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 委任状（代理権を証明する書面） 1

次頁無

1

出証特2000-3020729 9

特平 11-098220

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591090736]

1. 変更年月日 1995年 3月28日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都品川区東品川二丁目2番20号
氏 名 石油資源開発株式会社